

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Publication number: JP2000348859

Publication date: 2000-12-15

Inventor: IZUMISAWA YUSHO; FURUKAWA KENJI

Applicant: CHISSO CORP

Classification:

- international: *H05B33/04; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H01L51/52; H05B33/04; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/04; H05B33/14*

- European:

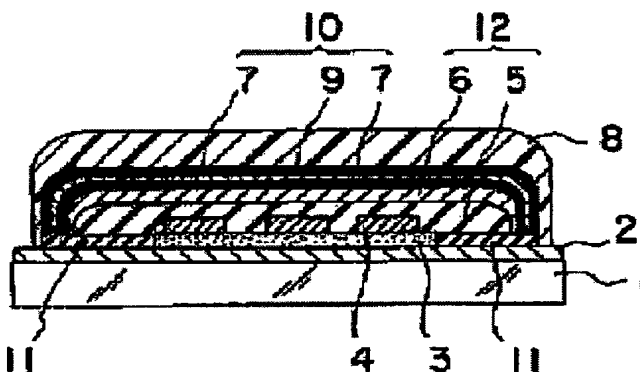
Application number: JP19990156107 19990603

Priority number(s): JP19990156107 19990603

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000348859

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a long-life organic electroluminescent element maintaining stable light emitting characteristics by preventing an oxygen and a moisture from being entered. **SOLUTION:** In an organic electroluminescent element wherein an electroluminescent laminated layer structural body constituted by sandwiching an organic layer 3 containing a luminous layer between a positive electrode 2 and a negative electrode 4 facing each other is disposed on the surface of a transparent substrate 1, an insulating-oxygen moisture reactive double layer 12 is disposed on a part of the positive electrode 2 of the electroluminescent laminated layer structural body, the organic layer 3 containing the luminous layer and the negative electrode 4 so as to cover an insulating layer 5, the insulating-oxygen moisture reactive double layer 12 is constituted of at least one of an oxygen moisture reactive layer 6 and the insulating layer 5 not to react to a metal having a conductivity of 10-14 S/m or under and a poling electronegativity less than 1.2. The electroluminescent laminated layer structural body and the insulating-oxygen moisture reactive double layer 12 are interposed with a reaction preventing layer 10 or with the reaction preventing layer 10 and a positive electrode insulating layer 11 and are covered and sealed by a resin layer 8.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-348859

(P2000-348859A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

3 K 0 0 7

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-156107

(22) 出願日 平成11年6月3日 (1999. 6. 3)

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 泉澤 勇昇

神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号

(72) 発明者 古川 顕治

神奈川県横須賀市久里浜一丁目16番7号

Fターム (参考) 3K007 AB00 AB12 AB13 BB00 BB01

BB02 CA01 CA02 CA05 CB01

DA00 DB03 EB00 FA01 FA02

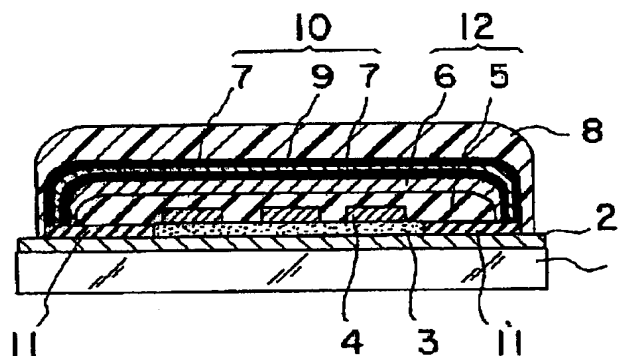
FA03

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 酸素及び水分侵入を防止することにより安定した発光特性を維持する長寿命の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 互いに対向する陽極2と陰極4との間に発光層を含む有機物層3が挟持されてなるEL積層構造体が透明基板1の面に設けられた有機エレクトロルミネセンス素子において、導電率 10^{-14} S/m以下で、かつ1. 2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属に対して反応しない絶縁層5と酸素水分反応層6とからなる層の少なくとも一つから構成される絶縁-酸素水分反応複層12が、前記EL積層構造体の陽極2の一部、発光層を含む有機物層3および陰極4に、その絶縁層5を接して覆うように設けられ、該EL積層構造体および絶縁-酸素水分反応複層12が、樹脂層8により被覆封止 {その際、反応防止層10、または該反応防止層および陽極絶縁層11が介在する} されてなることを特徴とする有機EL素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに対向する陽極と陰極との間に発光層を含む有機物層が挟持されてなるE L積層構造体が透明基板の面に設けられた有機エレクトロルミネセンス素子において、導電率 10^{-14} S/m以下で、かつ1. 2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属に対して反応しない絶縁層と酸素水分反応層とからなる層の少なくとも一つから構成される絶縁-酸素水分反応複層が、前記E L積層構造体の陽極の一部、発光層を含む有機物層および陰極に、その絶縁層を接して覆うように設けられ、該E L積層構造体および絶縁-酸素水分反応複層が、樹脂層により被覆封止〔その際、反応防止層、または該反応防止層および陽極絶縁層が介在する〕されてなることを特徴とする有機E L素子。

【請求項2】 前記酸素水分反応層が1. 2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属である請求項1記載の有機E L素子。

【請求項3】 前記反応防止層が金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属塩化物、金属弗化物、金属硫酸塩、有機化合物、有機金属化合物および1. 2以上のポーリングの電気陰性度を有する金属からなる群から選ばれた少なくとも一つからなる反応阻止層（前記酸素水分反応層と樹脂層との反応を阻止する層）である請求項1記載の有機E L素子。

【請求項4】 前記反応防止層が前記反応阻止層と酸素水分予備反応層とからなる積層体である請求項1記載の有機E L素子。

【請求項5】 前記酸素水分予備反応層が、1. 2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属をこの金属と反応しない結着剤に分散させたものからなる請求項4記載の有機E L素子。

【請求項6】 前記結着剤が、活性水素を持たない樹脂である請求項5に記載の有機E L素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネセンス素子（以下、有機E L素子という）に関する。

【0002】

【従来の技術】有機E L素子は、有機発光材料層を一对の対向電極で挟んだ積層構造体（以下、E L積層構造体という）で構成されており、この有機発光材料層に一方の電極から電子が注入されるとともに他方の電極から正孔が注入されることにより有機発光材料層内で電子と正孔とが結合する時に発光が生ずる。この有機E L素子は視認性および耐衝撃性に優れ、有機発光材料層を形成する有機物の発光色が多様であるなどの利点を有することから、例えば各種情報産業機器用の各種ディスプレイや発光素子などに好適に用いられる。有機E L素子に関する技術は、特開昭57-51781号公報に発表されて以来、急速に進歩し、高輝度の明るい素子、多色素子が

得られるようになったが、寿命が短いという問題が今後の解決すべき課題として残されている。有機E L素子の長寿命化に関する技術は、主に耐性の高い有機化合物の開発と、外部汚染物質の侵入、特に水分、酸素の侵入を防止する封止技術の改善に力点が置かれている。E L積層構造体に侵入した水分が、一对の電極とこれらに挟持された有機物層との積層体中に陰極表面の欠陥から侵入して有機発光材料層と陰極との間の剥離を招き、その結果、通電しなくなることに起因して発光しない部位、いわゆるダークスポット（黒点）が発生することが知られている。

【0003】このダークスポットの発生を抑制するためには、対向する一对の電極間に有機発光材料層が挟持されたE L積層構造体への水分の侵入を防ぐことが必要である。E L積層構造体への水分侵入を防止する手段として、例えば、特開平9-148066号公報には、酸化バリウム、酸化カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウムなどからなる乾燥手段が底に配設されているガラス封止缶と、E L積層構造体の取り付けられたガラス基板とが、気密封止された有機E L素子が開示されている。この有機E L素子では、乾燥手段がE L積層構造体から隔離して配設され、ガラス封止缶内の中空部分には乾燥した不活性ガスが充填されている。この気密封止された素子は、水分、酸素の侵入を防止する気密容器として大変優れているが、ガラス製容器を使用しているため衝撃に弱いという欠点があり、またガラス製容器や不活性ガスを使用するため材料費と封止作業工数がかかり、コストが高くなるという問題がある。この問題を解決するための一つの手段として、樹脂による封止が提案されている。

【0004】特開平3-37991号公報には、図8に示す断面図の発光素子が開示されている（従来技術の第1の例）。この発光素子は、ガラスなどの透明基板51の上にITO（インジウム錫酸化物）の透明導体を用いて複数の帯状の陽極52を各々が平行となるように形成され、この陽極52の上に正孔注入層53、発光層54、電子注入層55が形成されている。電子注入層55の上に、陽極52とは直交する方向に陰極56が形成されている。これらの各層および陽極52、陰極56の露出表面には酸素吸着層57が形成されている。酸素吸着層57として、三菱瓦斯化学（株）製のエージレスをポリビニルアルコールに分散したものが用いられ、アクリル樹脂で樹脂モールド58した例が示されている。しかしながら、この酸素吸着層の化学的成分、その化学反応がどのようなものか不明であり、また、樹脂モールド58の一層だけでは酸素の侵入を十分に防ぐことはできないという問題がある。

【0005】特開平7-169567号公報には、図9に示す断面図の有機E L素子が開示されている（従来技術の第2の例）。この有機E L素子は、ガラスなどの透

明基板61の上に、ITOを用いた陽極62と対向する陰極64との間に有機発光材料層63が挟持されている構造体が設けられ、これらの露出表面に保護層65がある。保護層65には、MgO、GeO、Al₂O₃などの電気絶縁性無機化合物あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの電気絶縁性有機化合物が用いられている。

【0006】保護層65の上に酸素吸収層66aと酸素バリア層66bとを一組とする封止層66があり、酸素吸収層66aは、周期律表第4周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第4周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、活性アルミナ、シリカ、ジルコニア、活性炭などからなる群から選ばれた一以上の物質に10%以下の濃度で担持させたもので構成されている。酸素吸収層66aの上に酸素バリア層66bがあり、酸素バリア層66bは、酸素透過係数の小さい物質、例えば、ポリビニルアルコール、ブチルゴム、ポリエチレンなどの有機化合物、Si系窒化物などの無機化合物が用いられる。この封止層66は上記酸素吸収層66a、酸素バリア層66bを一組とする一組以上の積層体である。この封止層66の外側にガラスや樹脂のフレーム67が設けられている。

【0007】上記特開平7-169567号公報には、また図10に示す有機EL素子が開示されている（従来技術の第3の例）。この有機EL素子は、ガラスなどの透明基板71の上に、ITOからなる陽極72と陰極74との間に有機発光材料層73を挟持してなる構造体を設け、この構造体の露出表面に保護層75を設けたものである。

【0008】保護層75は、第2の例と同じであってもよいが、脱水剤76を含有させることができる。基体にはポリオレフィン、ポリエーテル、ポリカーボネートなどのポリマー、AlやPbなどの金属、 α -Si、 α -SiC、 α -Cのような無機物が使用される。脱水剤76には、塩の無水物（無水硫酸マグネシウムなど）、塩化物（塩化カルシウムなど）、酸化物（酸化カルシウムなど）、シリカゲル、活性炭などの他、アルカリ金属、アルカリ土類金属が使用される。アルカリ土類金属は特に好ましい。脱水剤の含有量は10重量%以下である。10重量%を超えた量の脱水剤は、保護層を不安定化させることがある。なお、第2の例と同様に、保護層75の外側に封止層を設けてもよい。上記第2の例の構造にするとガラスなどのフレーム67を設けることが必要となるが、フレーム67を設ける工数と材料費がかかり、コスト高となる上に、ガラスが割れ易いという問題がある。上記第3の例の構造にすると保護層における脱水剤の含有量のコントロールが困難であり、そのため水分侵入阻止が十分でなく、ダークスポットの発生を抑

制することが難しい。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決することであり、EL積層構造体への酸素および水分の侵入を十分に防止して長期にわたって安定した発光特性を維持する有機EL素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の有機EL素子は、つぎの（1）～（6）項に示される。

（1） 互いに対向する陽極と陰極との間に発光層を含む有機物層が挟持されてなるEL積層構造体が透明基板の面に設けられた有機エレクトロルミネセンス素子において、導電率 10^{-14} S/m以下で、かつ1.2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属に対して反応しない絶縁層と酸素水分反応層とからなる層の少なくとも一つから構成される絶縁-酸素水分反応複層が、前記EL積層構造体の陽極の一部、発光層を含む有機物層および陰極に、その絶縁層を接して覆うように設けられ、該EL積層構造体および絶縁-酸素水分反応複層が、樹脂層により被覆封止（その際、反応防止層、または該反応防止層および陽極絶縁層が介在する）されてなることを特徴とする有機EL素子。

【0011】（2） 前記酸素水分反応層が1.2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属である前記

（1）項に記載の有機EL素子。

（3） 前記反応防止層が金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属塩化物、金属弗化物、金属硫酸塩、有機化合物、有機金属化合物および1.2以上のポーリングの電気陰性度を有する金属からなる群から選ばれた少なくとも一つからなる反応阻止層（酸素水分反応層と該樹脂層との反応を阻止する層）である前記

（1）項に記載の有機EL素子。

（4） 前記反応防止層が前記反応阻止層と酸素水分予備反応層とからなる積層体である前記（1）項にの有機EL素子。

（5） 前記酸素水分予備反応層が、1.2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属をこの金属と反応しない結着剤に分散させたものからなる前記（4）項に記載の有機EL素子。

（6） 前記結着剤が、活性水素を持たない樹脂である前記（5）項に記載の有機EL素子。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子におけるEL積層構造体は、透明基板上で形成する。透明基板としては、ガラス、透明プラスチック、石英などを挙げることができる。

【0013】本発明の有機EL素子におけるEL積層構造体の陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電

極物質とするものを好適に用いることができる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性を有した透明材料または半透明材料を挙げることができる。この陽極は、これらの極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とすることが好ましい。さらに薄膜は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ぶことができる。

【0014】本発明の有機EL素子におけるEL積層構造体の陰極は、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものを用いることができる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/(Al₂O₃)、インジウム、希土類金属などをあげることができる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とすることが好ましく、薄膜は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ぶことができる。なお、このEL素子においては、該陽極または陰極のいずれか一方を透明または半透明とすることが、電極自体が発光を透過して、発光の取り出し効率を向上させるため好ましい。

【0015】本発明に係るEL積層構造体の有機物層3は、発光層一層の単層、または正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入輸送層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、電子阻止層の一層以上と発光層とが積層された多層のいずれであってもよい。

【0016】発光層の材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物などを挙げることができる。具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙げることができる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール、4,4'-ビス(5,7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5-α,α-ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベン

ゾオキサゾリル]-3,4-ジオフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1,2-d]オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2-2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤を挙げることができる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971,628～637頁および640頁に列挙されている。

【0017】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピトリジオンなどを挙げることができる。

【0018】また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどを挙げることができる。

【0019】また、発光層の材料として、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス

[2-(4-ビフェニル) ビニル] ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ピレニル) ビニル] ピラジンなどを挙げることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0020】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチリルベンゼン系化合物など以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 27, 713 (1988))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 56, 799, (1990))、ナフタリミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 56, 799, (1990))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett. 58, 18, P1982 (1991) に記載されているような高分子化合物なども、発光層の材料として用いることができる。

【0021】特に好ましい発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることができる。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4'-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン、9, 10-アントラセンジイルジルメチリデン、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニルなど、およびそれらの誘導体を挙げることができる。

【0022】発光層の厚さについては特に限定はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm~5μmの範囲が好ましい。有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極または正孔注入層から正孔を注入することができ、かつ陰極または電子注入層から電子を注入することができる注入機能、注入された電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさ

と電子の注入されやすさとの間には違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方を移動させることが好ましい。

【0023】正孔注入層の材料としては、従来光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0024】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許3, 112, 197号明細書など参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3, 189, 447号明細書など参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報など参照)、ボリアリールアルカン誘導体(米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報など参照)、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体(米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報など参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報など参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書など参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書など参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書などに開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報など参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報など参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 71

7, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報など参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報など参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)などを挙げるができる。

【0025】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報などに開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチルルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報など参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0026】上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛(II)、5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニンなどを挙げるができる。

【0027】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチルルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、2,2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ジ-*p*-

トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-*p*-トリル-4,4'-ジアミノフェニル、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N,N,N'-トリ(*p*-トリル)アミン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N,N'-ジフェニルアミノ(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N'-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾールなどを挙げるができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物も、正孔注入層の材料として使用することができる。

【0028】正孔注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0029】電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報などに開示されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan., 37, No. 3, 681, (1988)などに記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics., 27, 269 (1988)、特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報などに開示されているフルオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報などに開示されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, (1989)や前述の第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に開示されている一連の電子伝達性化合物などが挙げられる。なお、特開昭59-194393号公報では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。

【0030】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス（8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウムなどや、これらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、またはPbに置き代わった金属錯体なども電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーあるいはメタルフタロシアニンまたはそれらの末端がアルキル基、スルホン基などで置換されているものも望ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入層の材料として用いることができる。

【0031】電子注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm～5μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0032】本発明の有機EL素子における絶縁-酸素水分反応複層は、導電率 10^{-14} S/m以下の絶縁層と酸素水分反応層からなる一組の少なくとも一組から構成される。この絶縁-酸素水分反応複層が、EL積層構造体の陽極の一部、発光層を含む有機物層および陰極に、その絶縁層を接して覆うように設けられる。

【0033】この絶縁層5は、EL積層構造体の上に設けて有機物層3と陰極4を完全に覆い、。酸素水分反応層6とEL積層構造体の短絡を防ぐ。絶縁層5に使用される物質は、導電率 10^{-14} S/m以下の絶縁性物質で、かつポーリングの電気陰性度が1.2未満の金属と反応しないものであればいずれも使用可能である。そのような物質として金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属塩化物、金属弗化物、金属硫酸塩、有機化合物、有機金属化合物がある。例えば、BeO、Al₂O₃、SiO₂、SiO、BN、AlN、Si₃N₄、SiC、TiC、PbS、BaS、CdS、NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、LiF、NaF、CaF₂、MgF₂、BaSO₄、CaSO₄などを挙げることができる。絶縁層5は、上記絶縁性物質の多層構造であっても構わない。

【0034】また、酸素水分反応層6は、1.2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属が好ましく、具体的には、表1に示される。

【表1】

| 元素名 | ポーリングの電気陰性度 | 元素名 | ポーリングの電気陰性度 |
|-----|-------------|-----|-------------|
| Li | 1.0 | Cs | 0.7 |
| Na | 0.9 | Ca | 1.0 |
| K | 0.8 | Sr | 1.0 |
| Rb | 0.8 | Ba | 0.9 |

ポーリングの電気陰性度は、結合している原子が電子を引きつける能力を表すものとして定義されたものであるが、異種の2原子A、Bの結合エネルギーの大きさを表す尺度ともなっている。結合を作る2原子の電気陰性度の差が大きい程、電子は一方の原子に引きつけられ、その結合のイオン性は大きい。また、電気陰性度は、その原子のもつ電子の供与性および受容性を示す尺度となる。酸素および水分に対しては、電気陰性度の小さい金属ほど酸素および水分の電気陰性度との差が大きくなり、酸素および水分との結合力が高められるものと考えられる。酸素水分反応層6は、室温で酸素および水と速やかに反応し、酸素および水分が陰極4、有機物層3に到達することを防ぎ、EL積層構造体を保護する。酸素水分反応層6の厚みが有機EL素子の寿命に関係する。0.2μmより薄いと酸素水分反応層6を構成する金属の量が少なくなり、酸素および水分侵入阻止能が低くなり、寿命が短くなり、実用に支障を来す。また、酸素水分反応層6は厚い程寿命が長くなり好ましいが、余り厚くすると下の絶縁層5との熱膨張率の差に起因して酸素水分反応層6に亀裂が生じる。厚さの範囲は0.2～3μm、さらに安全を図るなら0.2～1μm程度にするのがよい。酸素水分反応層6は厚くすると亀裂が入るので余り厚くできない。それ故、酸素水分反応層6を複数層に分け、間に絶縁層5を挟むようにすると、各酸素水分反応層6の厚さは薄くなって亀裂が入るのを防ぎ、しかも合計の厚さを厚くして金属量を増やし、長寿命化を図ることができる。絶縁層5と酸素水分反応層6とを一組とする組の数は、多ければ多い程良いのであるが、組数を多くすると、それだけ手間と材料費がかかり、コストが高くなるので、自ずから限度がある。

【0035】本発明の有機EL素子において、絶縁層5と酸素水分反応層6の二層を一組とする絶縁-酸素水分反応複層12には三つの効果がある。その第1は、金属層は隙間がなく、酸素および水分を完全に遮断できるので、内部の陰極や有機物層は保護されることである。その第2は、ポーリングの電気陰性度が1.2未満の金属は化学的反応力が強いので、侵入してきた酸素および水分と化学的に結合して酸素および水分が内部に侵入するのを防ぐことである。その第3は、絶縁層で陰極および有機発光層と金属層とを分離して化学的反応力の強いボ

ーリングの電気陰性度が1.2未満の金属が有機発光層と接触して有機発光層を劣化させることがないことである。

【0036】本発明の有機EL素子における反応防止層10は、酸素水分反応層9と樹脂層8との反応を阻止する反応阻止層7、またはこの反応阻止層7と酸素水分予備反応層9との積層体からなる。反応阻止層7はポーリングの電気陰性度が1.2未満の金属と反応しない物質であることが必要であり、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属塩化物、金属弗化物、金属硫酸塩、有機化合物、金属有機化合物、ポーリングの電気陰性度が1.2以上の金属が適している。具体的には、 BeO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO 、 BN 、 AlN 、 Si_3N_4 、 SiC 、 TiC 、 PbS 、 BaS 、 CdS 、 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 LiF 、 NaF 、 CaF_2 、 MgF_2 、 BaSO_4 、 CaSO_4 、 Mg 、 Al 、 Zn 、 Sn 、 Ag 、 In を挙げることができる。反応阻止層7は、樹脂層8と酸素水分反応層6とが直接接触して反応するのを防ぐ。この反応阻止層7を設けることにより樹脂層8にはエポキシ樹脂、メラミン樹脂のように水酸基、アミノ基などの活性水素を有する化合物でも自由に使用することができる。

【0037】酸素水分予備反応層9は、1.2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属をこの金属と反応しない結着剤に分散させたものからなる。結着剤は、ポーリングの電気陰性度が1.2未満の金属と反応せず、かつ水分不透過性である物質であることが必要であり、無機化合物、有機化合物のいずれでもよく、また電気絶縁体、導電体のいずれでもよいが、ポーリングの電気陰性度が1.2未満の金属を良く結着させることが必要である。無機化合物としては、 BeO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO 、 BN 、 AlN 、 Si_3N_4 、 SiC 、 TiC 、 LiF 、 NaF 、 CaF_2 、 BaF_2 など、有機化合物として、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンのように水酸基、アミノ基などの活性水素をもたない樹脂が選ばれる。1.2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属としては、前記酸素水分反応層に示した金属と同様のものである。

【0038】酸素水分予備反応層9は、結着剤と酸素水分反応性物質とを共蒸着させる方法、あるいは熱または光硬化性の高分子結着剤に酸素水分反応性物質の粉末を分散させた流動性混合液を塗布した後に熱または光で硬化させる方法のいずれかで形成することができる。結着剤に無機化合物を用いる場合は共蒸着法が適する。例えば、 SiO と Ca とを共蒸着法で被着する。結着剤に有機化合物を用いる場合は、高分子結着剤に酸素水分反応性物質の粉末を分散させた流動性混合液を塗布した後に熱または光で硬化させる法、共蒸着法のいずれをも用

いることができる。高分子結着剤に酸素水分反応性物質の粉末を分散させた流動性混合液を用いる場合、粉末の混合率は0.5～5%程度である。混合率が5%を越えると混合液の流動性が低下して塗布し難くなり、0.5%未満であると酸素水分反応性物質量が少な過ぎて水分侵入防止効果が小さくなるからである。高分子結着剤と酸素水分反応性物質との共蒸着の場合は、酸素水分反応性物質の混合率に特に制限はないが、酸素水分反応性物質の混合率が大きくなると、酸素水分予備反応層が導電性を帯びてくる。もしも酸素水分予備反応層9が陽極2と接していると、陽極2を短絡させてしまうので、陽極2の表面を絶縁膜5で覆い、陽極2が短絡しないようにしておく。

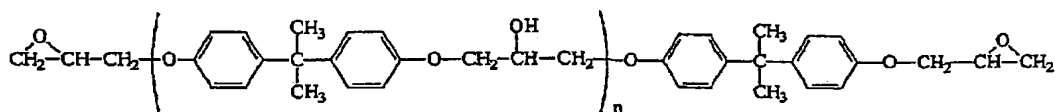
【0039】本発明の有機EL素子における陽極絶縁層11は、酸素水分反応層6と陽極2との短絡するのを防ぐものであり、陽極形成後、EL積層構造体形成後いずれの時に形成させても構わない。陽極絶縁層11に使用される物質は、導電率 10^{-14} S/m 以下の絶縁性物質であればいずれも使用可能である。そのような物質として金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属塩化物、金属弗化物、金属硫酸塩、有機化合物、有機金属化合物、高分子化合物がある。たとえば、 BeO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO 、 BN 、 AlN 、 Si_3N_4 、 SiC 、 TiC 、 PbS 、 BaS 、 CdS 、 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 LiF 、 NaF 、 CaF_2 、 MgF_2 、 BaSO_4 、 CaSO_4 、ホトレジストなどを挙げることができる。陽極絶縁層11は、上記絶縁性物質の多層構造であっても構わない。

【0040】本発明の有機EL素子における樹脂層8には、水分不透過性樹脂が使用され、具体的には、熱または光硬化性のエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド、ポリオレフィンなどが用いられる。

【0041】ポーリングの電気陰性度が小さい金属ほど化学結合力が強いから、これに接触する物質と反応し易い。それ故、酸素水分反応層6の上に直接樹脂を接触させて封止を行うと、樹脂と反応して酸素水分反応層6の金属を消耗してしまうことがある。例えば、水酸基、アミノ基など、活性水素エポキシ樹脂の場合、式(1)に示されるエポキシ樹脂の水酸基、式(2)に示されるメラミン樹脂のアミノ基などの活性水素と Li 、 Na 、 Ca などが結合して、 Li 、 Na 、 Ca などが外部から内部へ侵入しようとする酸素および水分を阻止する働きができなくなる。前述のように、樹脂層8と酸素水分反応層6との間には反応阻止層7が介在し両者が直接接触して反応するのを防ぐ。

【0042】

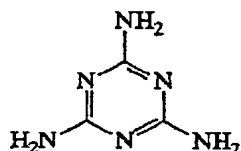
【化1】



(1)

【0043】

【化2】



(2)

【0044】つぎに、本発明の有機EL素子の実施形態を図に基いて説明する。図1は本発明の有機EL素子の第1の実施形態を示す断面図である。透明基板、例えばガラス基板1の上に、ITO（インジウム錫酸化物）の陽極2、有機物層3、陰極4とからなるEL積層構造体を形成する。このEL積層構造体の上に絶縁層5を設け、有機物層3と陰極4を完全に覆う。この上に酸素水分反応層6を0.2～1μmの厚さに形成する。酸素水分反応層6は1.2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属からなる。ポーリングの電気陰性度が1.2未満の金属は、表1に示される。酸素水分反応層6の上に反応阻止層7を設け、この反応阻止層7を樹脂層8で被覆封止する。

【0045】図2は本発明の有機EL素子の第2の実施形態を示す断面図である。ガラス基板1の上に、ITO（インジウム錫酸化物）の陽極2、有機物層3、陰極4とからなるEL積層構造体を形成する。EL積層構造体の陽極を囲うように陽極絶縁層11を設ける。つぎに有機物層3と陰極4を完全に覆うように、絶縁層5と酸素水分反応層6とからなる絶縁-酸素水分反応複層1.2を設ける。

【0046】図3は本発明の有機EL素子の第3の実施形態を示す断面図である。第2の実施形態における絶縁層5と酸素水分反応層6とを一組とする絶縁-酸素水分反応複層1.2を複数にしたものである。

【0047】最上層の酸素水分反応層6の上に酸素水分反応層の金属と樹脂層8との反応を阻止する反応阻止層7を設け、この反応阻止層7を樹脂層8で被覆封止する。反応阻止層7は樹脂8との反応を阻止するためのものであるから、最上層の酸素水分反応層6の上にのみ設ければよい。

【0048】図4は本発明の有機EL素子の第4の実施形態を示す断面図である。第2の実施形態における反応阻止層7の上に、酸素水分予備反応層9と反応阻止層7を設け、すなわち二つの樹脂反応層7の間に酸素水分予備反応層9がある積層体からなる反応防止層10を設け、外側の反応阻止層7を樹脂層8で封止する。

【0049】図5は本発明の有機EL素子の第5の実施形態を示す断面図である。絶縁-酸素水分反応複層1.2がを複数にして、二つの樹脂反応層7の間に酸素水分予備反応層9がある積層体からなる反応防止層10を設けたものである。

【0050】第4、第5の実施形態では、酸素水分予備反応層9を設けたので、第1、第2、第3の実施の形態よりも水分侵入防止効果が優れており、有機EL素子の長寿命化が図れる。

【0051】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0052】実施例1

図1に示したのと同様に、ガラス基板1の上にITOの陽極2、有機物層3、陰極4を設けてEL積層構造体を形成し、この上に絶縁層5としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを1μmの厚さに真空蒸着して形成した。この上に酸素水分反応層6としてポーリングの電気陰性度1.0である金属カルシウムを0.5μmの厚さに真空蒸着した。この上に反応阻止層7として真空蒸着法によりSiO層を0.5μmの厚さに形成した。その上に光硬化型エポキシ樹脂を塗布して樹脂層8を形成し、有機EL素子を作製した。

【0053】この有機EL素子の発光状態について、樹脂層8形成直後にダークスポット（黒点）を30倍の拡大写真で撮影してダークスポットの数および平均直径を測定した。次に、この有機EL素子を、温度40℃、湿度90%の条件で300時間、500時間、800時間、1000時間保存した後、それぞれの時間について封入直後と同様に拡大写真撮影を行い、ダークスポットの数および平均直径を測定した。その結果を図6、図7に示す。図6、図7に示されるように、ダークスポットの成長は殆ど見られなかった。

【0054】比較例1

反応阻止層7を形成しない以外は実施例1に準じて有機EL素子を作製し、同じ条件で保管および測定を行った。測定結果を図6、図7に示す。図6、図7に示されるように、反応阻止層7を設けたものは、反応阻止層7がないものに比べてダークスポットの成長を長時間にわたって抑制できることが確認された。

【0055】比較例2

金属カルシウム代わりにポーリングの電気陰性度1.2である金属マグネシウムを用い、反応阻止層7を形成し

ない以外は、実施例1に準じて有機EL素子を作製し、同じ条件で保管および測定を行った。測定結果を図6、図7に示す。図6、図7に示されるように、金属マグネシウムは金属カルシウムに比べてダークスポットの成長が著しいことが確認された。

【0056】実施例 2

図4に示すように、陽極（ITO）2を形成したガラス基板1上にホトレジストで陽極絶縁層11を形成した。酸素水分反応層6として金属カルシウムを0.7 μ mの厚さに真空蒸着した。有機物層3、陰極4、絶縁層5は実施例1と同様に設けた。絶縁層5の上に酸素水分反応層6としてポーリングの電気陰性度1.0である金属カルシウムを0.5 μ mの厚さに真空蒸着した。酸素水分反応層6の上に厚さ0.5 μ mのSiO反応阻止層7を形成し、この反応阻止層7の上に、シリコン樹脂に金属カルシウムが15%混合されるようにスピコート法により酸素水分予備反応層9を形成し、その上にさらにSiO反応阻止層7を形成して積層の反応防止層10とし、その上に光硬化型エポキシ樹脂を塗布して樹脂層8を形成し、有機EL素子を作製した。

【0057】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、1.2未満のポーリングの電気陰性度を有する金属を酸素水分反応層に使用する際、反応阻止層がこの酸素水分反応層と樹脂層との反応するのを防ぎ、酸素水分反応層の消耗を防ぎ、EL積層構造体に酸素および水分が侵入しないために、長期にわたってダークスポットの無い安定した発光特性が維持される。また、本発明の有機EL素子は、酸素水分予備反応層と反応阻止層とからなる反応防止層により、より効果のある有機EL素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の本発明第1の実施形態（実施例1）を示す断面図である。

【図2】有機EL素子の本発明第2の実施形態を示す断面図である。

【図3】有機EL素子の本発明第3の実施形態を示す断面図である。

【図4】有機EL素子の本発明第4の実施形態（実施例2）を示す断面図である。

【図5】有機EL素子の本発明第5の実施形態を示す断面図である。

【図6】本発明の有機EL素子の反応阻止層がダークスポットの数に及ぼす効果を示す図である。

【図7】本発明の有機EL素子の反応阻止層がダークスポットの数に及ぼす効果を示す図である。

【図8】有機EL素子を示す断面図（従来例1）である。

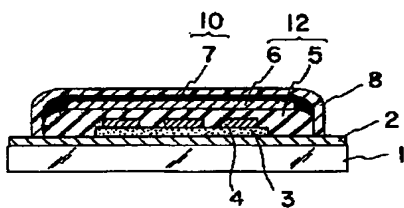
【図9】有機EL素子を示す断面図（従来例2）である。

【図10】有機EL素子を示す断面図（従来例3）である。

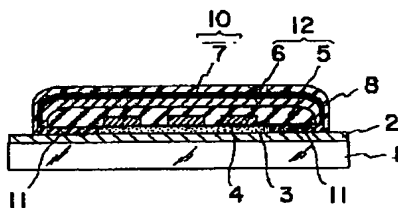
【符号の説明】

- | | |
|----|-------------|
| 1 | ガラス基板 |
| 2 | 陽極（ITO電極） |
| 3 | 有機物層 |
| 4 | 陰極 |
| 5 | 絶縁層 |
| 6 | 酸素水分反応層 |
| 7 | 反応阻止層 |
| 8 | 樹脂層 |
| 9 | 酸素水分予備反応層 |
| 10 | 反応防止層 |
| 11 | 陽極絶縁層 |
| 12 | 絶縁-酸素水分反応複層 |
| 51 | 透明基板 |
| 52 | 陽極 |
| 54 | 発光層 |
| 56 | 陰極 |
| 62 | 陽極 |
| 63 | 有機発光材料 |
| 64 | 陰極 |
| 65 | 保護層 |
| 73 | 有機発光材料 |

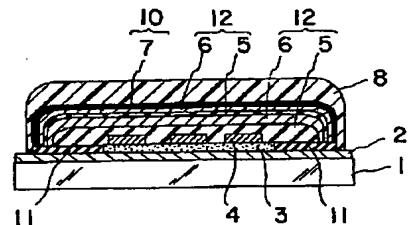
【図1】



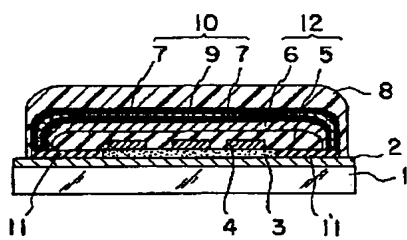
【図2】



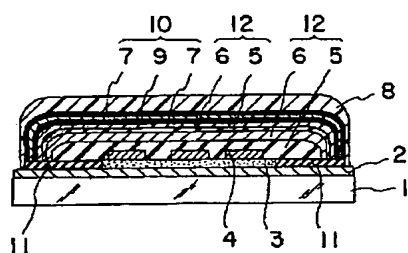
【図3】



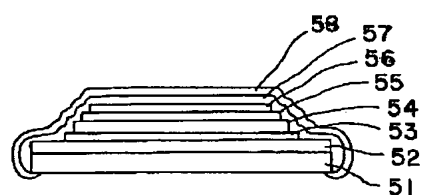
【図 4】



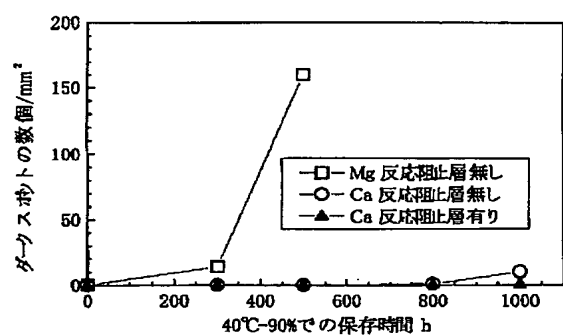
【図 5】



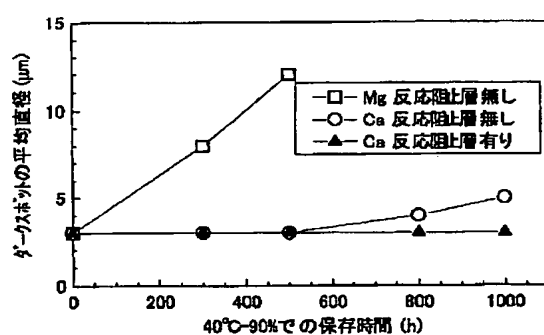
【図 8】



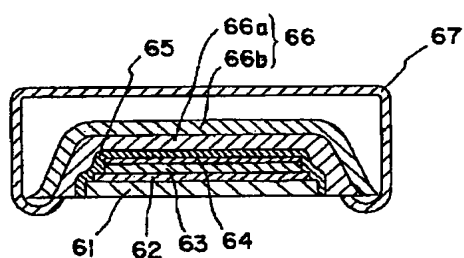
【図 6】



【図 7】



【図 9】



【図 10】

